

1/9/1  
DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI  
(c)1997 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008137550

WPI Acc No: 90-024551/199004

XRAM Acc No: C90-010818

Anti frost coating for glass windows comprising organo-silane(s) -  
applied as soln in non-polar and chlorinated solvent mixt. after thorough  
cleaning and pref. treatment of glass surface with ozone  
Patent Assignee: SAINT-GOBAIN VITRAGE (COMP ); SAINT-GOBAIN VITRAGE INT  
(COMP ); SAINT-GOBAIN VITRAG (COMP )

Inventor: AUSSERRE D; BERQUIER J; LEGER L; BERGUIER J M

Number of Countries: 007 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
EP 352180	A	19900124	EP 89402033	A	19890718		199004 B
FR 2635319	A	19900216	FR 889797	A	19880720		199014
BR 8903582	A	19900313					199015
JP 2074541	A	19900314	JP 89184838	A	19890719		199017
US 5071709	A	19911210	US 89380119	A	19890714		199201
EP 352180	B1	19921230	EP 89402033	A	19890718	C03C-017/30	199301
DE 68904134	E	19930211	DE 604134	A	19890718	C03C-017/30	199307
			EP 89402033	A	19890718		
ES 2037977	T3	19930701	EP 89402033	A	19890718	C03C-017/30	199331
CA 1338641	C	19961015	CA 606012	A	19890718	C03C-017/30	199701

Priority Applications (No Type Date): FR 889797 A 19880720

Cited Patents: DE 3521250; GB 588762; GB 636359; NL 296458; US 2630656; US  
3516938

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
EP 352180	A	F	4			
EP 352180	B1	F	6			
DE 68904134	E			Based on		EP 352180
ES 2037977	T3			Based on		EP 352180
CA 1338641	C	F				

Abstract (Basic): EP 352180 A

Claimed is window-glass with an anti-frost surface (I) consisting  
of an hydrophobic coating made from at least one organo-silane (II)  
containing a long-chain aliphatic hydrocarbon in a non-polar  
hydrocarbon solvent (III) and a small amount of one or more chlorinated  
solvents (IV).

Also claimed is process for fabricating I, comprising: 1.  
thoroughly cleaning and dampening the glass; 2. optionally treating the  
surface with ozone; 3. immersing the glass in a soln. of (II), (III)  
and (IV) whilst agitating ultrasonically under a dry atmosphere, pref.  
N2, at room temp. 4. rinsing with an aromatic or polar solvent.

Specifically claimed are i II with C = at least 11; ii II as a  
chlorosilane, pref. chosen from 10-undecenyl-, 13-tetradecenyl  
14-pentadecenyl-, 15-hexadecenyl, n-octadecyl- and  
m-hexadecyl-trichloro-silane; iii the system containing at least 80  
vol% of III and up to 20 vol% of (IV); iv. III as n-hexadecene, or  
iso-octane; v. IV as dichloromethane, trichloromethane,  
trichloroethane, trichloroethylene, trichloro trifluoro-ethane, or  
carbon tetrachloride; vi. 2 x 10 power-3 - 5 x 10 power-2 M of II in  
the solvent system containing at least 80 vol% III.

USE/ADVANTAGE - Gloss coated according to the claims allows frost  
to be rapidly eliminated from windows in vehicles and buildings.

0/0

Abstract (Equivalent): EP 352180 B

Glazing pane comprising a glass sheet, coated with an  
anti-frosting, hydrophobic film formed from a composition of at least

one saturated or unsaturated, aliphatic, hydrocarbon long-chain organosilane in a solvent, characterised in that the aliphatic hydrocarbon chain contains at least eleven carbon atoms and in that the solvent is a non-polar solvent system comprising at least 80% by volume of at least one hydrocarbon, non-polar solvent and 20% or less of at least one chlorinated solvent. (Dwg.0/0)

Abstract (Equivalent): US 5071709 A

Glazing is prep'd. by treating surface of glazing with compsn. contg. 0.002-0.05 M chloro-organosilane having long (un)satd. (min. 11C) hydrocarbon in nonpolar solvent system contg. min. 80 vol.% non-polar hydrocarbon and max. 20 vol.% chlorinated solvent(s). Organosilane is pref. 10-undecenyltrichlorosilane, 13-tetradecenyltrichlorosilane, 14-pentadecenyltrichlorosilane, 15-hexadecenyl-, n-octadecyl-, and n-hexadecyl-trichloro silane. Nonpolar solvent is n-hexadecane or isooctane. Chlorinated solvent is CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, trichloroethane, trichloroethylene, C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> and/or CCl<sub>4</sub>. USE/ADVANTAGE - In prepn. of antifrost, hydrophobic layer on glazing. Layer adheres well to glass support and enables rapid removal of frost.

(4pp)

Title Terms: ANTI; FROST; COATING; GLASS; WINDOW; COMPRISE; ORGANO; SILANE; APPLY; SOLUTION; CHLORINATED; SOLVENT; MIXTURE; AFTER; THOROUGH; CLEAN; PREFER; TREAT; GLASS; SURFACE; OZONE

Derwent Class: E11; G02; L01; P73; Q12

International Patent Class (Main): C03C-017/30

International Patent Class (Additional): B32B-009/04; B60J-001/00; C03C-023/00; C09K-003/18

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): E05-E02D; G02-A05; G04-B05; L01-G04B; L01-L01; L01-L02

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* B414 B720 B741 B742 B743 B751 B752 B831 C017 H721 H722 H723 M225  
M226 M231 M232 M233 M250 M281 M320 M411 M510 M520 M530 M540 M620  
M781 M903 M904 Q332 Q452 9004-B4301-U

Generic Compound Numbers: 9004-B4301-U

EP 0352180 (1)  
CO3C17/30-

(4) 2 8 2 5 2 2

Numéro de publication:

0 352 180  
A1

CO3C17/30

-1- \* -

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 89402033.8

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: C 03 C 17/30

(22) Date de dépôt: 18.07.89

(30) Priorité: 20.07.88 FR 8809797

(43) Date de publication de la demande:  
24.01.90 Bulletin 90/04

(64) Etats contractants désignés:  
BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

(71) Demandeur: SAINT-GOBAIN VITRAGE  
"Les Miroirs" 18, avenue d'Alsace  
F-92400 Courbevoie (FR)

(72) Inventeur: Berquier, Jean-Marc  
15, Rue Martissot  
F-92110 Clichy (FR)

Ausserre, Dominique  
4, Rue du Repos  
F-72100 Le Mans (FR)

Leger, Liliane  
15 Ter, Rue des Tournelles-Pav. 48  
F-94240 L'Hay-Les-Roses (FR)

(74) Mandataire: Luziau, Nelly et al  
Saint Gobain Recherche 39, Quai Lucien Lefranc BP 135  
F-93303 Aubervilliers Cédex (FR)

(54) Vitrage muni d'une couche antigivre.

(57) L'invention est relative à un vitrage antigivre et au procédé de fabrication d'un tel vitrage.

Le vitrage antigivre comprend une couche hydrophobe formée à partir d'une composition d'organosilane à longue chaîne hydrocarbonée aliphatique saturée ou non, particulièrement des trichlorosilanes à chaîne hydrocarbonée d'au moins 11 atomes de carbone, dans un système solvant non polaire, comprenant un solvant non polaire hydrocarboné et, en quantité faible, un solvant chloré ou un mélange de solvants chlorés.

Application aux vitrages antigivre de véhicules routiers.

EP 0 352 180 A1

## Description

## VITRAGE MUNI D'UNE COUCHE ANTIGIVRE

La présente invention est relative à un vitrage antigivre.

5 Les vitrages que l'on utilise pour des véhicules de transport ou pour le bâtiment ont tendance à se recouvrir de givre lorsque la température est basse.

L'élimination de cette couche de givre est difficile. Par exemple, dans le cas des véhicules routiers, il est nécessaire de faire fonctionner le chauffage dans l'habitacle du véhicule, le chauffage électrique à résistance incorporé dans les vitrages, notamment ceux des lunettes arrière des voitures. Le dégivrage, par ces moyens, est toujours long.

10 L'invention a donc pour objet un vitrage muni d'une couche antigivre qui permet une élimination rapide du givre formé.

L'invention a aussi pour objet un procédé de formation d'une telle couche qui adhère bien au support de verre.

15 Le vitrage selon l'invention comprend une couche antigivre qui est hydrophobe et formée à partir d'une composition d'au moins un organosilane à longue chaîne hydrocarbonée aliphatique saturée ou non dans un système solvant non polaire, comprenant un solvant non polaire hydrocarboné et, en quantité faible, un solvant chloré ou un mélange de solvants chlorés.

20 Le procédé selon l'invention pour déposer une couche antigivre sur un support en verre consiste (1) à nettoyer la surface de verre pour éliminer les contaminants organiques et minéraux, (2) à hydrater ensuite la surface nettoyée, (3) à plonger le support en verre dans la composition d'organosilane, décrite précédemment, celle-ci étant maintenue sous atmosphère sèche, à température ambiante, l'immersion ayant lieu en présence d'une agitation obtenue à l'aide d'un générateur d'ultrasons et (4) à rincer la couche obtenue avec un solvant polaire ou aromatique.

25 La composition utile pour former la couche antigivre comprend un organosilane qui a de préférence une chaîne hydrocarbonée aliphatique contenant au moins 11 atomes de carbone. Les organosilanes utilisés de préférence dans l'invention sont des chlorosilanes, en particulier des trichlorosilanes. Des organosilanes appropriés sont par exemple le 10-undecenyltrichlorosilane, le 13-tetradecenyltrichlorosilane, le 14-pentadecenyltrichlorosilane, le 15-hexadecenyltrichlorosilane, le n-hexadecyltrichlorosilane et le n-octadecyltrichlorosilane. Dans la composition, le composé organosilane est utilisé en concentration de  $2 \cdot 10^{-3}$  à  $5 \cdot 10^{-2}$  M.

30 Le système solvant non polaire comprend un solvant hydrocarboné usuel tel que les alcanes, comme le n-hexadecane et l'isooctane. Le solvant non polaire est associé à des solvants polaires qui sont alors utilisés en faible quantité, par exemple des solvants chlorés utilisés seuls ou en mélange, comme le dichlorométhane, le trichlorométhane, le trichloroéthane, le trichloroéthylène, le trichlorotrifluoroéthane et le tétrachlorure de carbone. Le système solvant comprend généralement au moins 80 % en volume de solvant non polaire. Les solvants chlorés, lorsqu'ils sont utilisés représentent 20 % ou moins du système solvant. Lorsqu'on utilise, 35 avec le solvant non polaire, un mélange de solvants chlorés, ceux-ci peuvent être en proportion variable. Ainsi, on peut utiliser par exemple un mélange de tétrachlorure de carbone (12 %) et de chloroforme (8 %), de trichlorotrifluoroéthane (10 %) et de trichloroéthane (10 %).

40 Avant d'appliquer la composition d'organosilane sur un support de verre pour obtenir une couche antigivre, on nettoie la surface de verre à enduire pour éliminer tous contaminants organiques et minéraux et la rendre ainsi parfaitement mouillable.

Pour cela, on peut utiliser tout traitement approprié. On peut par exemple, nettoyer la surface de verre avec un solvant ou un mélange de solvants usuels, éventuellement en présence d'ultrasons. On peut aussi traiter la surface par une solution de détergent, comme une solution de "Liquinox" (de Aldrich), de "Deconex 12" (Borer Chemie), puis éventuellement par un solvant polaire comme le chloroforme. On peut aussi nettoyer la surface de verre avec des solvants et/ou des solutions de détergents, puis la traiter par de l'ozone, en l'exposant aux UV sous atmosphère d'oxygène. On peut aussi traiter la surface de verre par tout autre procédé approprié, par exemple y déposer une couche intermédiaire, de manière à améliorer l'adhérence de la couche antigivre.

50 Avant le couchage de la composition d'organosilane sur la surface de verre nettoyée, on rehydrate cette dernière en la laissant, par exemple, quelques secondes, en atmosphère humide. On place alors le vitrage dans la solution d'organosilane, sous atmosphère sèche, de préférence sous atmosphère d'azote sec, et à température ambiante ( $16^{\circ}$ - $24^{\circ}$  C). L'immersion est effectuée en présence d'agitation obtenue à l'aide d'un générateur d'ultrasons. La durée du traitement est de l'ordre de quelques minutes, par exemple, de 1 mn à 10 mn. On rince ensuite avec un solvant polaire ou aromatique, tel que le trichloroéthane, le trichlorométhane, le toluène, éventuellement en présence d'ultrasons, pour assurer la stabilité des couches formées.

Le dépôt de la couche antigivre est considéré comme terminé lorsque la surface de verre portant cette couche apparaît sèche, très rapidement, à sa sortie de la solution.

60 Il est important que le dépôt de la couche hydrophobe sur la surface de verre se fasse dans les conditions indiquées. Notamment, la composition comprend l'organosilane dans un système solvant non polaire qui favorise particulièrement le greffage du silane sur la surface de verre.

En outre, le traitement a lieu sous atmosphère sèche, particulièrement sous atmosphère d'azote sec, car les organosilanes sont très sensibles à des traces d'humidité et ont tendance à polymériser en présence

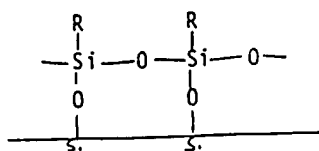
## EP 0 352 180 A1

d'eau, ce qui conduit à des couches greffées irrégulièrement.

La température est un facteur important. La température ambiante (16-24°C) permet d'augmenter le taux de greffage des silanes (environ 60 % - mesuré par FTIR). Une température plus élevée de l'ordre de 30-40°C est aussi possible, si l'on souhaite obtenir un faible taux de greffage.

On a remarqué que le traitement en présence d'une agitation obtenue à l'aide d'un générateur d'ultrasons permet une meilleure homogénéité de la couche, évitant la formation d'agréats en surface.

La couche obtenue est une monocouche ordonnée à motifs polysiloxane, dans laquelle les organosilanes ont été greffés régulièrement. On pense que la structure est la suivante :



où R est la longue chaîne hydrocarbonée aliphatique.

Les couches obtenues confèrent au support de verre des propriétés antigivre uniforme sur toute la surface.

Pour déterminer le caractère hydrophobe de la couche obtenue, on mesure alors l'angle de contact que fait le bord d'une goutte d'eau avec la couche déposée sur la surface de verre.

On considère que la surface de verre traitée présente un caractère antigivre, lorsque l'angle de contact est supérieur à 80°, et de préférence égal ou supérieur à 100°.

Pour déterminer l'action antigivre de la couche déposée, on place les vitrages enduits en atmosphère humide à -20°C. Les surfaces se couvrent de givre. Pour que les couches présentent un caractère antigivre satisfaisant, il faut qu'avec une simple pression du doigt sur le givre ou un très léger essuyage, en l'absence de tout chauffage, la couche de givre se détache et tombe.

Les exemples suivants, non limitatifs, illustrent l'invention.

### EXEMPLE 1

On utilise comme support, une plaque de verre silicosodocalcique obtenue par la technique de fabrication du verre "flotté".

On nettoie la surface de la plaque de verre qui doit être enduite de la couche antigivre. Pour cela, on utilise une solution aqueuse à 1 % de détergent "Liquinox" (Aldrich). On laisse tremper la plaque dans cette solution pendant une heure environ. On rince ensuite la plaque avec de l'eau, puis avec de l'alcool. On sèche avec un courant d'azote. On laisse la plaque ainsi nettoyée à l'air ambiant, à l'abri de la poussière, pendant 30 à 60 secondes. Puis, on trempe la plaque, pendant une minute dans du trichloroéthane en présence d'ultrasons.

On prépare une solution contenant du n-octadecyltrichlorosilane (OTS) en concentration de 4.10<sup>-3</sup> M dans un mélange de solvant non polaire comprenant 80 % en volume de n-hexadécane, 12 % de tétrachlorure de carbone et 8 % de chloroforme.

On introduit la plaque de verre dans cette solution, à température ambiante (22°C), sous atmosphère d'azote sec, l'agitation de la solution étant obtenue à l'aide d'un générateur d'ultrasons. On laisse la plaque dans la solution pendant 4 mn.

On rince la plaque avec du trichloroéthane, en présence d'ultrasons.

L'angle de contact d'une goutte d'eau sur la couche enduite est de 101°.

On place la plaque en atmosphère humide à -20°C. Les surfaces de la plaque se couvrent de givre.

Il suffit d'essuyer très légèrement les surfaces de la plaque portant le givre pour que la couche de givre se détache et tombe.

### EXEMPLE 2

On opère comme à l'exemple 1, mais pour nettoyer la plaque de verre avant le dépôt de la couche antigivre, on utilise un bain de toluène, dont l'agitation est obtenue avec un générateur d'ultrasons. Pour éliminer tout contaminant organique, on soumet ensuite la surface de verre à de l'ozone en l'exposant pendant 30 mn, à la lumière ultraviolette, sous atmosphère d'oxygène.

On laisse la surface ozonée à l'air ambiant pendant quelques secondes, à l'abri de la poussière, puis on y dépose une couche antigivre à partir de la solution silane, comme à l'exemple 1. L'angle de contact d'une goutte sur cette couche est de 110°.

Le test du givrage montre que cette couche a de très bonnes propriétés antigivre, la couche de givre formée à -20°C s'éliminant très facilement par une simple pression du doigt.

### EXEMPLE 3

On opère comme à l'exemple 1, mais on utilise, pour former la couche antigivre, une solution contenant 0,2 ml de OTS pour 100 ml d'un système solvant non polaire comprenant 80 % en poids d'isooctane, 10 % de trichlorotrifluoroéthane et 10 % de trichloroéthane et on rince la plaque enduite, pendant 10 mn, en présence d'ultrasons, avec du trichloroéthane.

# EP 0 352 180 A1

L'angle de contact d'une goutte d'eau sur cette couche est de 106°.

Une couche de givre formée à -20°C, comme indiqué précédemment, s'élimine facilement, par simple frottement du doigt sur la couche de givre.

## EXEMPLE 4

On opère comme à l'exemple 1, c'est à dire que la couche n'est pas traitée par de l'ozone ; en outre, on ne soumet pas la surface de verre à l'air ambiant après son nettoyage, mais au contraire, on met la plaque à l'étuve pendant 1 heure à 120°C. On laisse refroidir en atmosphère sèche.

Après le dépôt de la solution de silane comme à l'exemple 1, l'angle de contact d'une goutte d'eau sur la couche obtenue est de 80°.

Du givre, formé à -20°C, s'élimine difficilement.

Le tableau suivant, récapitulatif des exemples, montre que suivant ces conditions de dépôt de la couche antigivre, la couche obtenue donne des résultats plus ou moins bons.

Ex.	Nettoyage		Air	Angle de contact	Dégivrage
	Solvant et/ou solution de détergent	ozone			
1	oui	non	oui	101°	Bon
2	oui	oui	oui	110°	Bon
3	oui	non	oui	106°	Bon
4	oui	non	non	80°	Passable

En particulier, les indications du tableau montrent que les meilleurs résultats sont obtenus en déposant une couche de composition d'organosilane, après le nettoyage poussé du support de verre par traitement par l'ozone et après une réhydratation de la surface ozonée.

## Revendications

1. Vitrage à surface antigivre, caractérisé en ce qu'il comprend une couche hydrophobe formée à partir d'une composition d'au moins un organosilane à longue chaîne hydrocarbonée aliphatique saturée ou non dans un système solvant non polaire, comprenant un solvant non polaire hydrocarboné et, en quantité faible, un solvant chloré ou un mélange de solvants chlorés.

2. Vitrage conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que l'organosilane a une chaîne hydrocarbonée aliphatique contenant au moins 11 atomes de carbone.

3. Vitrage conforme à l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'organosilane est un chlorosilane.

4. Vitrage conforme à la revendication 3, caractérisé en ce que l'organosilane est choisi dans le groupe formé par le 10-undecenyltrichlorosilane, le 13-tetradecenyltrichlorosilane, le 14-pentadecenyltrichlorosilane, le 15-hexadecenyltrichlorosilane, le n-octadecyltrichlorosilane et le n-hexadecyltrichlorosilane.

5. Vitrage conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le système comprend au moins 80 % en volume de solvant non polaire hydrocarboné et 20 % ou moins de solvant chloré ou un mélange de solvants chlorés.

6. Vitrage conforme à la revendication 5, caractérisé en ce que le solvant non polaire hydrocarboné est le n-hexadécane ou l'isooctane et les solvants chlorés sont choisis dans le groupe formé par le di chlorométhane, le trichlorométhane, le trichloroéthane, le trichloroéthylène, le trichlorotrifluoroéthane et le tétrachlorure de carbone.

7. Vitrage conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la composition contient  $2 \cdot 10^{-3}$  à  $5 \cdot 10^{-2}$  M d'organosilane dans un système solvant non polaire comprenant au moins 80 % en volume de solvant non polaire hydrocarboné.

8. Procédé de fabrication d'un vitrage à surface antigivre conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il consiste :

1) à nettoyer la surface du vitrage à enduire pour enlever les contaminants organiques et minéraux,

2) à hydrater la surface de verre nettoyée,

3) à plonger le vitrage dans une composition d'organosilane dans un système solvant non polaire, cette composition étant agitée en utilisant un générateur d'ultrasons, maintenue sous atmosphère sèche et à température ambiante,

4) et à rincer avec un solvant polaire ou aromatique.

9. Procédé conforme à la revendication 8, caractérisé en ce qu'on nettoie le vitrage avec un solvant et/ou une solution de détergent, puis avec un solvant en présence d'ultrasons.

EP 0 352 180 A1

10. Procédé conforme à la revendication 8, caractérisé en ce que l'on nettoie le vitrage avec un solvant et/ou une solution de détergent, puis que l'on traite la surface, par de l'ozone.

11. Procédé conforme à la revendication 8, caractérisé en ce que, pendant l'immersion du vitrage dans la composition d'organosilane, cette dernière est maintenue sous atmosphère d'azote sec.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 89 40 2033

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
Y	GB-A- 588 762 (R. HADDAN) * Revendications 1,8-10; exemple 3; page 2, lignes 25-28 *	1-4,6,8	C 03 C 17/30
Y	DE-A-3 521 250 (K. MAENO) * Page 14, paragraphe 3; page 8, lignes 27-32 *	1-4,6,8	
A	US-A-2 630 656 (W.M. KRAMER) * Revendications *	1-10	
A	GB-A- 636 359 (DOW CORNING CORP.) * Revendications; exemples 1,4,5 *	1-10	
A	NL-A- 296 458 (DOW CORNING CORP.)	1	
Y	US-A-3 516 938 (W.A. ZISMAN) * Colonne 2, lignes 39-49 *	1-4,6,8	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 03 C C 09 D C 09 K C 08 J
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 25-10-1989	Examineur BOUTRUCHE J.P.E.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande I : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant			
N : particulièrement pertinent à lui seul X : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			